#### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

#### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



# 

(43) Date de la publication internationale 20 juin 2002 (20.06.2002)

**PCT** 

# (10) Numéro de publication internationale $WO\ 02/47627\ A1$

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>:
A61K 7/027, 7/031, 7/02

du Maréchal Joffre, F-92340 Bourg la Reine (FR). SI-MON, Jean-Christophe [FR/FR]; 80, boulevard de Reuilly, F-75012 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/03937

(74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,

CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

(22) Date de dépôt international :

11 décembre 2001 (11.12.2001)

(81) États désignés (national): JP, US.

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/16178 12 décembre 2000 (12.12.2000) Fi

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : JAGER-LEZER, Nathalie [FR/FR]; 11, boulevard

Publiée :

SE, TR).

avec rapport de recherche internationale

 avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COLOURED TRANSPARENT OR TRANSLUCENT COSMETIC COMPOSITION

(54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE COLOREE TRANSPARENTE OU TRANSLUCIDE

(57) Abstract: The invention concerns a coloured transparent or translucent composition for make-up of the skin, the lips and skin appendages, comprising a transparent or translucent cosmetic base, and at least a dyeing agent in an amount such that the transmittance of a film of 10 μm of the final composition, measured at the wavelength of the maximum of one of the absorption peaks of the dyeing agent, ranges between 20 % and 80 %.

(57) Abrégé: L'invention se rapport à une composition cosmétique colorée, transparente ou translucide, pour le maquillage de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant une base cosmétique transparente ou translucide, et au moins un agent colorant en une quantité telle que la transmittance d'une couche de 10 µm de la composition finale, mesurée à la longueur d'onde du maximum de l'un des pics d'absorption de l'agent colorant, soit comprise entre 20% et 80 %.



10

15

. . 20

25

30

## Composition cosmétique colorée transparente ou translucide

La présente invention concerne des compositions cosmétiques transparentes ou translucides capables de déposer une couleur sur la peau, les lèvres ou les phanères, ainsi qu'un procédé pour les préparer.

L'apport de couleur sur la peau, les lèvres et les phanères, en particulier les cheveux, ongles et cils, est depuis toujours un important objet de recherche dans le domaine cosmétique et tout particulièrement dans le domaine du maquillage.

Cet apport de couleur se fait le plus souvent sous forme de pigments blancs ou colorés, éventuellement associés à des colorants, dans des bases cosmétiques donnant lieu à des dépôts colorés couvrants (rouge à lèvres, mascara, fard à paupières, eye-liner, vernis à ongles, fonds de teint) ou semi-transparents (fond de teint, fard à paupières, rouge à lèvres, vernis à ongles), l'effet recherché étant le plus souvent l'obtention d'une couleur intense ou le masquage des imperfections sous-jacentes.

Dans le domaine des fonds de teint par exemple, le masquage des imperfections cutanées par des produits couvrants ou semi-couvrants s'accompagne cependant presque toujours, malgré l'application en couche très fine, d'une certaine visibilité du dépôt et d'un aspect non naturel, le plus souvent indésirable.

Il existe par ailleurs des compositions cosmétiques, telles que des crèmes de soin, qui, après application en fine couche, sont parfaitement transparentes ou bien suffisamment translucides (voir WO 98/5234) pour conserver l'aspect naturel de la peau et ne masquer que légèrement les imperfections de celle-ci. Ces produits ne permettent cependant pas de colorer le substrat physiologique sur lequel elles sont déposées.

La demanderesse s'est fixé pour objectif de mettre au point une nouvelle gamme de produits de maquillage non couvrants permettant de déposer une couleur sur la peau, les lèvres ou les phanères tout en restant parfaitement "invisibles", c'est-à-dire des produits capables de donner des dépôts suffisamment transparents ou translucides pour conserver l'aspect naturel de la surface sous-jacente.

La présente invention a par conséquent pour objet des compositions cosmétiques colorées, transparentes ou translucides, pour le maquillage de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant une base cosmétique transparente ou translucide dans la masse, et au moins un agent colorant en une quantité telle que la transmittance d'une couche de 10 µm de la composition finale, mesurée à la longueur d'onde du maximum d'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant, soit comprise entre 20 % et 80 %.

15

10

5 -

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition cosmétique colorée transparente ou translucide décrite ci-dessus.

20

Les compositions cosmétiques objet de la présente invention permettent donc de colorer le substrat sur lequel elles sont appliquées tout en donnant, grâce à la grande "transparence" du dépôt obtenu, un aspect parfaitement naturel à la surface ainsi couverte.

25

Les compositions cosmétiques colorées de la présente invention ont pour caractéristique non seulement la capacité de coloration et la transparence du dépôt obtenu, mais également un aspect transparent ou translucide "dans la masse". Cette propriété de transparence ou de translucidité dans la masse signifie qu'une couche d'une épaisseur fixée arbitrairement à 1 cm, laisse passer une partie de la lumière visible soit en la diffusant (compositions translucides dans la masse) soit sans la diffuser (compositions transparentes dans la masse).

30

Cet aspect transparent ou translucide est très satisfaisant d'un point de vue esthétique et peut de ce fait être d'un grand intérêt commercial.

Les compositions cosmétiques de la présente invention sont caractérisées par le fait qu'elles ont une transmittance à 10 µm d'épaisseur, mesurée à la longueur d'onde du maximum d'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant, comprise entre 20 % et 80 %.

Cette épaisseur de couche de 10 µm à laquelle sont réalisées les

10

5

mesures de transmittance des compositions de la présente invention a été choisie parce qu'elle correspond sensiblement à l'épaisseur d'un dépôt de maquillage obtenu par exemple avec un fond de teint ou un rouge à lèvres. Les valeurs obtenues par ces mesures rendent donc bien compte de ce que l'on appelle couramment le "rendu maquillage", c'est-à-dire de l'impression visuelle immédiate que donne la couche de maquillage.

15

La transmittance, telle que définie ici, est égale au rapport de l'intensité de lumière transmise par l'échantillon  $(I_t)$  à l'intensité de lumière transmise par le témoin  $(I_0)$  exprimé en %

$$T (\%) = I_t/I_0$$

20

Pour pouvoir réaliser des mesures sur une épaisseur de couche de  $10~\mu m$ , la demanderesse utilise des porte-échantillons particuliers.

25

Il s'agit d'une lame transparente en verre ou en quartz dont la taille est fonction de la cellule de mesure du spectrophotomètre utilisé (20 mm x 10 mm x 3 mm pour un CARY 300) présentant à sa surface un évidement plan d'une profondeur de 10  $\mu$ m. Cet évidement plan est rempli avec l'échantillon et l'excédent est éventuellement arasé à l'aide d'une lame de manière à obtenir ainsi une couche parfaitement régulière d'une épaisseur de 10  $\mu$ m.

Les mesures sont faites au moyen d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-visible, modèle CARY 300 de la société Varian, en mode transmission et en utilisant comme témoin une lame transparente (en quartz ou en verre) d'épaisseur identique à celle recevant l'échantillon.

30

Comme indiqué ci-dessus, les valeurs de transmittance indiquées pour les compositions selon l'invention sont celles mesurées à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'un des pics d'absorption (colorant) ou de

10

15

20

25

30

diffusion (pigment) de l'agent colorant dans le domaine de la lumière visible ( $\lambda = 400$  à 750 nm).

L'erreur de mesure de la transmittance est de  $\pm$  5 %.

La transparence ou translucidité "dans la masse" des compositions cosmétiques colorées de la présente invention est évaluée visuellement pour une épaisseur de couche de 1 cm.

Les compositions cosmétiques colorées transparentes ou translucides sont obtenues grâce à l'association

- d'une base cosmétique, transparente ou translucide dans la masse et
- d'au moins un agent colorant approprié.

Les bases cosmétiques pouvant être utilisées pour la préparation des compositions de la présente invention peuvent être constituées par toute base cosmétiquement acceptable remplissant les conditions de transparence ou de translucidité indispensables pour l'obtention des compositions cosmétiques colorées transparentes ou translucides.

Ces conditions de transparence ou de translucidité sont

- une bonne transparence ou translucidité dans la masse de la base sans colorant, appréciée visuellement pour une épaisseur de 1 cm, et
- une transmittance de la base contenant le ou les colorant(s), mesurée pour une épaisseur de  $10~\mu m$  à la longueur d'onde du maximum d'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant utilisé, comprise entre 20~% et 80~%.

Il peut s'agir de phases hydrophiles ou lipophiles, de consistance liquide, épaissie, gélifiée, pâteuse ou solide.

De préférence, la base de la composition est sous forme d'un gel plus ou moins rigide, aqueux ou huileux. Plus spécialement, ce gel est un gel rigide, présenté en coupelle ou en stick, de préférence en stick et sous forme anhydre. En particulier, cette base est une base de rouge à lèvres ou de fond de teint anhydre.

10

15

20

25

30

La base huileuse contient une phase grasse liquide à température ambiante telle que celles classiquement utilisées en cosmétique. Cette phase grasse peut contenir des huiles polaires et/ou des huiles apolaires.

En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, ou de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel;
- les huiles de synthèse ou esters de synthèse de formule  $R_aCOOR_b$  dans laquelle  $R_a$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_b$  représente une chaîne hydrocarbonée, notamment ramifiée, contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_a + R_b$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le myristate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, les octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
  - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
  - les alcools gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'alcool oléique ;
- les acides gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'acide oléique, linolénique et linoléique ; et
  - leurs mélanges.

Les huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatils ou non, linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, latéraux et/ou en bout de chaîne, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphényldiméthicones, les diphénylméthyldiphényltrisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthylsiloxysilicates ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale, volatils ou non, tels que les huiles de paraffine volatiles (isoparaffines comme l'isododécane) ou non volatiles, et leurs dérivés, la vaseline, la lanoline liquide, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de Parléam, le squalane ou l'huile d'arara ; et leurs mélanges.

15

20

25

30

10

De préférence, les huiles sont des huiles apolaires et plus spécialement une huile ou un mélange d'huiles du type hydrocarboné d'origine minérale ou synthétique, choisies en particulier parmi les alcanes comme l'huile de Parléam, les isoparaffines comme l'isododécane, le squalane et leurs mélanges. Avantageusement, ces huiles sont associées à une ou plusieurs huiles de silicones phénylées.

De préférence, la phase grasse liquide contient au moins une huile non volatile choisie en particulier parmi les huiles hydrocarbonées d'origine minérale, végétale ou synthétique, les esters ou éthers de synthèse, les huiles de silicone et leurs mélanges.

La phase grasse liquide totale représente, en pratique, de 5 à 99,95 %, de préférence de 10 à 80%, et mieux de 20 à 75 % du poids total de la composition.

Cette phase grasse est avantageusement structurée par un gélifiant de phase grasse comme

(a) les polyamides gélifiants, notamment de masse moléculaire inférieure à 100 000 et de préférence inférieure à 50 000, par exemple de masse

. . . 5

20

25

30

moléculaire allant de 2000 à 20 000, comportant éventuellement des groupements alkyle latéraux ou en bout de chaîne, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et de préférence de 12 à 60 atomes de carbone,

- (b) les galactomannanes hydrophobes comportant notamment de 1 à 6, et de préférence de 2 à 4 groupes OH, par motif ose, substitués par un groupe alkyle en  $C_{1-6}$ , de préférence en  $C_{1-3}$ ,
- (c) les silices hydrophobes pyrogénées,

on utilise les Versamid<sup>®</sup> 930 ou 744.

(d) et les associations de ces agents gélifiants.

Les polyamides gélifiants sont par exemple les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide dicarboxylique aliphatique et d'une diamine, incluant les composés ayant plus de 2 groupes carboxyle et plus de 2 groupes amine, les groupes carboxyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid<sup>®</sup> par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid<sup>®</sup> 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid<sup>®</sup> notamment Onamid<sup>®</sup> S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se

On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Arizona Chemical sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement,

Les polyamides peuvent être aussi ceux résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique comportant au moins 32 atomes de carbone (notamment de 32 à 44 atomes de carbone) et une diamine ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère d'acide gras ayant au moins 16 atomes de carbone comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique. La

10

diamine est de préférence l'éthylènediamine, l'hexylènediamine ou l'hexaméthylènediamine. Si les polymères comportent un ou deux groupements acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone, mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :

15 dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide; chacun des symboles désigne indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone; chacun des symboles R2 représente 20 indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que 50 % des groupes R<sub>2</sub> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub>; chacun des symboles R<sub>3</sub> représente indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et chacun des symboles R4 représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1 à C10 ou une 25 liaison directe à R<sub>3</sub> ou à un autre R<sub>4</sub> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sub>4</sub>-N-R<sub>3</sub>, avec au moins 50 % des R<sub>4</sub> représentant un atome d'hydrogène.

Dans le cas particulier de la formule (I), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention sont des chaînes terminales liées au dernier hétéroatome, ici l'azote, du squelette polyamide.

5

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou latérales au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5 et de préférence supérieur à 2.

10

15

De préférence,  $R_1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$  et plus préférentiellement en  $C_{16}$  à  $C_{22}$ . Avantageusement,  $R_2$  peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en  $C_{10}$  à  $C_{42}$ . De préférence, 50 % au moins et plus préférentiellement au moins 75 % des symboles  $R_2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres symboles  $R_2$  sont des groupes hydrogénés en  $C_4$  à  $C_{19}$  et même en  $C_4$  à  $C_{12}$ . De préférence,  $R_3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{36}$  ou un groupe polyoxyalkyléné et  $R_4$  représente un atome d'hydrogène. Plus préférentiellement,  $R_3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{12}$ .

20

Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

25

Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide est obtenue de préférence à l'aide d'un ou plusieurs polymères de formule (I). En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule (I) où n vaut 0, c'est-à-dire un diester.

30

Ces polymères présentent du fait de leur (s) chaîne (s) grasse (s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.

Comme polymères structurants préférés de formule (I) utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides modifiés par des chaînes grasses latérales et/ou des chaînes grasses terminales ayant de 8 à 120 atomes de carbone et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, les chaînes grasses terminales étant liées au squelette polyamide par des groupes ester. De préférence, ces polymères comportent une chaîne grasse à chaque extrémité du squelette polyamide.

A titre d'exemples de polyamides structurants de formule (I) utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear® 80 et Uniclear® 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymères d'un diacide en C<sub>36</sub> condensé sur l'éthylènediamine, de masse moléculaire moyenne en poids respectivement d'environ 600 ou 4000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique ou stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

20

5

10

15

Les galactomannanes sont en particulier des dérivés éthylés de guar ayant notamment un degré de substitution de 2 à 3, tels que ceux commercialisés par la société AQUALON sous les dénominations N-Hance-AG-200® ou N-Hance-AG-50®.

25

La silice pyrogénée présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

30

Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxhydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui présentent un nombre important de groupements silanol à leur surface. De telles silices hydrophiles sont par

10

15

20

25

30

exemple commercialisées sous les dénominations AEROSIL 130<sup>®</sup>, "AEROSIL 200<sup>®</sup>, AEROSIL 255<sup>®</sup>, AEROSIL 300<sup>®</sup>, AEROSIL 380<sup>®</sup> par la société Degussa, ou sous les dénominations CAB-O-SIL HS-5<sup>®</sup>, "CAB-O-SIL EH-5<sup>®</sup>, CAB-O-SIL LM-130<sup>®</sup>, CAB-O-SIL MS-55<sup>®</sup>, et CAB-O-SIL M-5<sup>®</sup> par la société Cabot.

Il est possible de modifier chimiquement la surface de ladite silice, par une réaction chimique réduisant le nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes et obtenir ainsi une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxy, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthyldisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6ème édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous la dénomination AEROSIL R812® par la société Degussa, et sous la dénomination CAB-O-SIL TS-530® par la société Cabot.

- des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthyldichlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6ème édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les dénominations AEROSIL R972® et AEROSIL R974® par la société Degussa, et sous les dénominations CAB-O-SIL TS-610® et CAB-O-SIL TS-720® par la société Cabot.

- des groupements issus de la réaction de la silice pyrogénée avec des alcoxysilanes ou des siloxanes. Ces silices traitées sont par exemple celles vendues sous la référence AEROSIL R805® par la société Degussa.

Lorsque le gel est un gel aqueux, on peut utiliser tout gélifiant de phase aqueuse du type dérivé de cellulose tel que l'hydroxyéthylcellulose et la carboxyméthylcellulose ou dérivé acrylique comme les copolymères d'acide acrylique et d'acrylates d'alkyle en C<sub>10-30</sub>, réticulés, par exemple la série des PEMULEN® et le CARBOPOL® 980 commercialisés par la société GOODRICH, les dérivés d'argile du type sodium-magnésium silicate comme

15

20.

25

30

la LAPONITE XLS ou XLG commercialisée par la société LAPORTE et les associations de ces gélifiants. Le gel aqueux peut être un gel à base d'eau ou à base d'un mélange hydroalcoolique.

Le gélifiant représente de 0,05 à 90 % en poids, de préférence de 2 à 60 % en poids et en particulier de 5 à 40 % en poids, du poids total de la composition cosmétique colorée.

Les bases cosmétiques transparentes ou translucides utilisées selon l'invention sont de préférence sensiblement incolores.

Dans ces bases cosmétiques transparentes ou translucides, on introduit selon la présente invention, un ou plusieurs agents colorants.

Selon la présente invention, le terme "agent colorant" englobe notamment les colorants hydrosolubles ou liposolubles, les pigments, les nacres, les laques et leurs mélanges.

On peut citer à titre de colorants hydrosolubles, les colorants synthétiques tels que la fuschine, les extraits de plantes tels que les extraits de sorgho, de pterocarpus soyauxii, de monascus, de lawsonia inermis, de mercurialis perenis, d'helianthus aanus, d'impatiens balsamina, de curcuma longa, de phytolacca décandra, de solidago aureus, de juglans regia, d'iris germanica, d'alkanna tinctoria, de chrozophora tinctoria, d'isatis tinctoria, et les mélanges de ces colorants.

Les colorants liposolubles sont par exemple le Rouge Soudan III (CTFA: D&C Red 17), la lutéine, le vert de quinizarine (CTFA: D&C green 6), le pourpre d'alizurol SS (CTFA: D&C violet n° 2), les dérivés des caroténoïdes tels que le lycopène, le bétacarotène, la bixine ou la capsantéine, les dérivés de rocou et de fuschine (voir exemple 2), et leurs mélanges.

Un certain nombre de ces colorants tels que les extraits de *pterocarpus* soyauxii, de monascus et de lawsonia inermis, ont une forte affinité pour la peau et peuvent ainsi lui conférer une coloration semi-permanente, c'est-à-dire une coloration résistant à plusieurs lavages.

- 5

10

15

20

25

30

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, enrobées ou non. On peut citer par exemple les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremers (polysulfures d'aluminosilicates), le violet de manganèse, le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que les poudres d'argent ou d'aluminium, et leurs mélanges.

Par nacres, on entend des pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert d'oxyde de titane ou d'oxychlorure de bromuth et des pigments nacrés colorés tels que le micatitane recouvert avec des oxydes de fer, du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, ou avec un pigment organique type précipité.

Les laques utilisables dans les compositions de la présente invention sont par exemple les laques à base de carmin de cochenille ou à base de sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium, de colorants acides, et leurs mélanges.

La quantité d'agent colorant est déterminante pour la présente invention. En effet, cette quantité détermine directement la transmittance de la composition qui, pour une épaisseur de 10 µm, doit être comprise entre 20 % et 80 % à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant.

En dessous d'une certaine quantité d'agent colorant (transmittance à 10 µm supérieure à 80 %), la composition donnera lieu à un dépôt suffisamment transparent ou translucide pour préserver l'aspect naturel de la peau, des lèvres ou des phanères, mais elle ne permettra pas d'apporter une coloration visible à l'œil nu.

Au contraire, pour une proportion d'agent colorant trop importante (transmittance à 10 µm inférieure à 20 %), la couleur du dépôt de maquillage sera certes visible mais la transparence ou la translucidité de celui-ci sera insuffisante pour préserver l'aspect naturel de la peau. Par ailleurs, des

- 10

15

20.

25

30

compositions cosmétiques contenant une proportion trop importante d'agent colorant seront insuffisamment transparentes ou translucides dans la masse.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les compositions cosmétiques colorées ont une transmittance, mesurée pour une épaisseur de 10  $\mu$ m, à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant, comprise entre 25 % et 80 %.

Le procédé de détermination de la quantité d'agent colorant appropriée permettant d'obtenir des compositions colorées transparentes ou translucides selon la présente invention sera décrit plus en détail ci-dessous.

La quantité appropriée d'agent colorant dépendra évidemment de ses propriétés physicochimiques telles que sa solubilité dans la base cosmétique, sa granulométrie ou son coefficient d'absorption molaire (ɛ).

Les compositions cosmétiques colorées transparentes ou translucides selon la présente invention contiennent généralement de 0,05 % à 3 % en poids et de préférence de 0,1 à 1% en poids d'agent(s) colorant(s), sur la base du poids total de la composition cosmétique colorée. Pour les nacres, on peut aller jusqu'à 3% en poids; pour les pigments, les laques ou les colorants, on ne va

de préférence que jusqu'à 1% en poids

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, la composition cosmétique colorée contient au moins un colorant hydrosoluble ou liposoluble, soluble dans la base cosmétique.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement intéressant de l'invention, la composition cosmétique colorée contient, en tant qu'agent(s) colorant(s), uniquement un ou plusieurs colorants solubles dans la base cosmétique, et est exempte d'agents colorants insolubles de type pigments, nacres ou laques.

Dans un mode de réalisation plus particulièrement préféré de la présente invention, la base cosmétique est une base lipophile contenant un ou plusieurs colorants lipophiles solubles dans celle-ci.

5

De telles compositions contenant uniquement des colorants solubles ont en effet un bon pouvoir colorant associé à d'excellentes propriétés de transparence dues à l'absence de diffusion de la lumière par des particules insolubles.

10

15

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des compositions cosmétiques colorées transparentes ou translucides de la présente invention qui présente pour principales caractéristiques :

- le choix d'une base cosmétique transparente ou translucide appropriée et

- le dosage du ou des agent(s) colorant(s), c'est-à-dire l'incorporation d'une quantité appropriée d'agent(s) colorant(s) permettant de résoudre le problème technique à l'origine de l'invention, c'est-à-dire l'obtention d'un dépôt coloré ayant une transmittance (à 10  $\mu$ m et à  $\lambda_{max}$ ) comprise entre 20 % et 80 %.

20

La détermination de la quantité appropriée d'agent colorant comprend les étapes consistant :

25

- (a) à sélectionner une base cosmétique transparente ou translucide telle que décrite ci-dessus,
- (b) à préparer une série d'échantillons de cette base cosmétique transparente ou translucide contenant des quantités croissantes d'un agent colorant dissous ou dispersé dans ladite base cosmétique,

- (c) à étaler chacun des échantillons ainsi préparés sur une lame transparente présentant un évidement d'une profondeur de 10 μm,
- (d) éventuellement à araser l'excédent de l'échantillon de manière à obtenir une couche d'une épaisseur de 10 μm,

10

15

20

- (e) à mesurer pour chacun des échantillons la transmittance de ladite couche à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant, et
- (f) à tracer la courbe d'étalonnage transmittance = f(concentration de l'agent colorant).

On prépare ensuite des compositions cosmétiques colorées en incorporant dans une base cosmétique transparente ou translucide identique à ou différente de celle sélectionnée dans l'étape (a) ci-dessus et se trouvant à l'état liquide, un ou plusieurs agents colorants chacun en une quantité donnant, d'après la courbe d'étalonnage réalisée pour chaque agent colorant, une transmittance (à 10 µm) comprise entre 20 % et 80 %, de préférence entre 25 % et 80 %.

Pour recevoir l'agent colorant, la base cosmétique doit bien entendu être à l'état liquide. La consistance liquide peut être une propriété de la base en tant que telle à température ambiante, ou elle peut être le résultat de la fusion ou dissolution d'une base cosmétique solide à température ambiante.

Les bases cosmétiques anhydres solides préférées selon la présente invention sont de préférence liquéfiées par fusion à une température faiblement supérieure à leur point de fusion.

La présente invention est illustrée à l'aide des exemples ci-après.

## Exemple 1

## Rouge à lèvres

Uniclear® 100 5

25 %

Octyldodécanol

10 %

Rocou®

0,2 % (matière active colorante)

Huile de Parléam

q.s.p. 100 % en poids

10

Uniclear® 100 : condensat d'un diacide en C36 hydrogéné et d'éthylènediamine, estérifié par l'alcool stéarylique (masse molaire moyenne en poids environ 4000) commercialisé par la société ARIZONA CHEMICAL.

15

Rocou®: solution à 4 % de graines de rocou dans de l'huile de soja (CI: 75120) commercialisée par la société WARNER-JENKINSON.

20

25

Dans un poêlon, on introduit l'Uniclear® 100 et les huiles. On met l'ensemble sous agitation magnétique et on le chauffe dans un premier temps à 100°C pour amener l'Uniclear à l'état liquide. Puis, on continue à chauffer jusqu'à la température nécessaire pour obtenir un liquide transparent homogène. On se place alors à 10°C au-dessus de cette température. On introduit dans le mélange le colorant et on homogénéise l'ensemble sous agitation magnétique pendant 1 heure. On coule la composition dans un moule chauffé à 45°C pour former un stick qu'on place, après un début de prise en masse, au congélateur pendant 15 minutes (-21°C).

La composition obtenue a un aspect translucide dans la masse (1 cm) et donne lieu à un dépôt parfaitement transparent de couleur orange 30. ayant une transmittance à 498 nm ( $\lambda_{max}$  du colorant) et à 10  $\mu m$  d'épaisseur égale à 78 %.

#### Exemple 2

## Rouge à lèvres

Uniclear<sup>®</sup> 100 Octyldodécanol

25 %

10 % 0,2 % (matière.active colorante)

Complexe MMB Red® 33/3 Huile de Parléam

q.s.p. 100 % en poids

Uniclear<sup>®</sup> 100 : condensat d'un diacide en C<sub>36</sub> hydrogéné et d'éthylènediamine, estérifié par l'alcool stéarylique (masse molaire moyenne en poids environ 4000) commercialisé par la société ARIZONA CHEMICAL.

Complexe MMB Red® 33/3 : colorant commercialisé sous cette dénomination par la société PHYTOCOS et désignant le mélange : sel disodique de fuschine acide D/palmitate myristate de lysine/dipropylèneglycol/acide benzoïque/phénoxyéthanol/solution à 3 % de D&C Red n° 33 (CI 17200)/conservateurs : p-hydroxybenzoate de méthyle, butyle, éthyle, propyle.

20

5

10

15

On prépare un stick par le même procédé que dans l'exemple 1.

La composition obtenue a un aspect translucide dans la masse (1 cm) et donne lieu à un dépôt parfaitement transparent de couleur rose fuschia ayant une transmittance à 530 nm ( $\lambda_{max}$  du colorant) et à 10  $\mu$ m d'épaisseur égale à 40 %.

#### REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique colorée, transparente ou translucide, pour le maquillage de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant une base cosmétique transparente ou translucide dans la masse, et au moins un agent colorant en une quantité telle que la transmittance d'une couche de 10 µm de la composition finale, mesurée à la longueur d'onde du maximum de l'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant, soit comprise entre 20 % et 80 %.

10

5

2. Composition cosmétique colorée selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la base cosmétique transparente ou translucide est une base sensiblement incolore.

15

3. Composition cosmétique colorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la base cosmétique transparente ou translucide est choisie parmi les gels aqueux ou huileux, notamment sous forme de sticks.

20

4. Composition cosmétique colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la base est un gel anhydre formé d'une phase grasse liquide à température ambiante comprenant des huiles polaires et/ou apolaires structurée par un gélifiant de phase grasse choisi parmi les silices pyrogénées hydrophobes, les polyamides gélifiants, les galactomannanes hydrophobes, et leurs mélanges.

25

5. Composition cosmétique colorée selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les polyamides gélifiants correspondent à la formule (I):

15

20

25

30

(I) 
$$R_{1}-O = \begin{bmatrix} R_{4} & R_{4} \\ C-R_{2}-C-N-R_{3}-N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C-R_{2}-C-O-R_{1} \\ C-R_{2}-C-O-R_{1} \\ C-R_{2}-C-O-R_{1} \end{bmatrix}$$

dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide; chacun des symboles désigne indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone; chacun des symboles R<sub>2</sub> représente indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que 50 % des groupes R<sub>2</sub> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub>; chacun des symboles R<sub>3</sub> représente indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote; et chacun des symboles R<sub>4</sub> représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sub>3</sub> ou à un autre R<sub>4</sub> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sub>4</sub>-N-R<sub>3</sub>, avec au moins 50 % des R<sub>4</sub> représentant un atome d'hydrogène..

- 6. Composition cosmétique colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les agent(s) colorant(s) est (ou sont) choisi(s) parmi les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, les pigments, les nacres, les laques et leurs mélanges.
- 7. Composition cosmétique colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les colorants hydrosolubles sont choisis parmi les extraits de sorgho, de pterocarpus soyauxii, de monascus, de lawsonia inermis, de mercurialis perenis, d'helianthus aanus, d'impatiens balsamina, de curcuma longa, de phytolacca décandra, de solidago aureus, de juglans regia, d'iris germanica, d'alkanna tinctoria, de chrozophora tinctoria, d'isatis tinctoria et leurs mélanges.
- 8. Composition cosmétique colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les colorants liposolubles sont choisis parmi le

Rouge Soudan III, la lutéine, le vert de quinizarine, le pourpre d'alizurol SS, les dérivés des caroténoïdes tels que le lycopène, le bétacarotène, la bixine ou la capsantéine, et les dérivés de rocou et de fuschine, et leurs mélanges.

- 5
- 9. Composition cosmétique colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les pigments sont des pigments blancs ou colorés, minéraux ou organiques, enrobés ou non, choisis parmi les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremers, le violet de manganèse, le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que les poudres d'argent ou d'aluminium, et leurs mélanges.
- 15

- 10. Composition cosmétique colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les nacres sont choisies parmi le mica recouvert d'oxyde de titane ou d'oxychlorure de bismuth et le micatitane recouvert avec des oxydes de fer, du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, ou avec un pigment organique précipité.
- 20
- 11. Composition cosmétique colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les laques sont choisies parmi les laques à base de carmin de cochenille ou à base de sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium, de colorants acides, et leurs mélanges.
- 25
- 12. Composition cosmétique colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un colorant hydrosoluble ou liposoluble, soluble dans la base cosmétique.
- 30
- 13. Composition cosmétique colorée selon la revendication 12, caractérisée par le fait qu'elle contient, en tant qu'agent(s) colorant(s), uniquement un ou plusieurs colorants solubles dans la base cosmétique et qu'elle est exempte d'agents colorants insolubles de type pigments, nacres ou laques.

20

25

- 14. Composition cosmétique colorée selon la revendication 12 ou 13, caractérisé par le fait que la base cosmétique est une base lipophile et qu'elle contient un ou plusieurs colorants lipophiles solubles dans celle-ci.
- 15. Composition cosmétique colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent colorant est présent en une quantité telle que la transmittance d'une couche de 10 μm de la composition finale, mesurée à la longueur d'onde du maximum de l'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant, soit comprise entre 25 % et 80 %.
  - 16. Composition cosmétique colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la quantité d'agent(s) colorant(s) est comprise entre 0,05 % et 3 % en poids, et de préférence entre 0,1 et 1% en poids d'agent colorant, par rapport au poids total de la composition cosmétique colorée.
  - 17. Composition cosmétique colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de rouge à lèvres anhydre ou de fond de teint anhydre.
    - 18. Procédé de préparation d'une composition cosmétique colorée transparente ou translucide selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes consistant
      - (a) à sélectionner une base cosmétique transparente ou translucide,
      - (b) à préparer une série d'échantillons de cette base cosmétique transparente ou translucide contenant des quantités croissantes d'un agent colorant dissous ou dispersé dans ladite base cosmétique,
      - (c) à étaler chacun des échantillons ainsi préparés sur une lame transparente présentant un évidement d'une profondeur de  $10~\mu m$ ,
      - (d) éventuellement à araser l'excédent de l'échantillon de manière à obtenir une couche régulière d'une épaisseur de 10 μm,

- (e) à mesurer pour chacun des échantillons la transmittance de ladite couche à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant,
- (f) à tracer la courbe d'étalonnage transmittance = f (concentration de l'agent colorant), et
- (g) à incorporer dans une base cosmétique transparențe ou translucide identique à ou différente de celle sélectionnée dans l'étape (a) ci-dessus et se trouvant à l'état liquide, au moins un agent colorant, chacun en une quantité donnant, d'après la courbe d'étalonnage réalisée pour chaque agent colorant, une transmittance (à 10 μm) comprise entre 20 % et 80 %, de préférence entre 25 % et 80 %.

nonal Application in

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER PC 7 A61K7/027 A61k A61K7/031 A61K7/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X DE 197 07 309 A (LANCASTER GROUP GMBH) 1,3 13 August 1998 (1998-08-13) examples 3,4 X US 5 780 517 A (BEVACQUA ANDREW J ET AL) 1,3 14 July 1998 (1998-07-14) example 1 US 3 937 811 A (PAPANTONIOU CHRISTOS ET X 1,3 AL) 10 February 1976 (1976-02-10) example III χ PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 1,3 vol. 1999, no. 06, 31 March 1999 (1999-03-31) & JP 04 346909 A (PACIFIC CHEM IND CO), 2 December 1992 (1992-12-02) abstract Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance \*E\* earlier document but published on or after the international \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 16 April 2002 23/04/2002 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Voyiazoglou, D Fax: (+31-70) 340-3016

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 01/03937

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
	US 5 223 559 A (ARRAUDEAU JEAN-PIERRE ET AL) 29 June 1993 (1993-06-29) claim 1; example 14	1	
,	US 5 750 125 A (BEVACQUA ANDREW J ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) claim 1; example 1	1,3	•
	WO 99 24002 A (GRANDICS PETER ;HEGYI EDIT (US); SZATHMARY SUSAN (US)) 20 May 1999 (1999-05-20) claims 1,4	1,3	
	•		
		,	

Information on	patent family	members
----------------	---------------	---------

PCT/FR 01/03937

	atent document d in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE	19707309	Α	13-08-1998	DE	19707309 A1	13-08-1998
		•		ΑT	210964 T	15-01-2002
				ΑU	6717998 A	26-08-1998
				CN	1246787 T	08-03-2000
				CZ	9902809 A3	17-11-1999
				WO	9834588 A1	13-08-1998
				DE	59802535 D1	31-01-2002
				EP	0975320 A1	02-02-2000
				HU	0000680 A2	28-04-2001
	•			JP	2001511161 T	07-08-2001
				PL	334680 A1	13-03-2000
US	5780517	Α	14-07-1998	US	5610199 A	11-03-1997
			•	ΑU	686731 B2	12-02-1998
				AU	1489595 A	28-09-1995
				CA	2144676 A1	23-09-1995
	•			DE	69518031 D1	24-08-2000
				DE		
					69518031 T2	21-12-2000
				EP	0673642 A1	27-09-1995
			. يود خد هند جي نيود سد سر يدم يود سب سب	JP 	7309717 A	28-11-1995
US	3937811	Α	10-02-1976	LU	67772 A1	06-03-1975
•				BE	815977 A1	06-12-1974
				CA	1024895 A1	24-01-1978
				CH	603157 A5	15-08-1978
				DE	2427671 A1	02-01-1975
				FR	2232303 A1	
		•				03-01-1975
		•		GB	1476194 A	10-06-1977
			·	IT	1050473 B	10-03-1981
				US 	RE29871 E	26-12-1978
JP	04346909	Α .	02-12-1992	JP	2050969 C	10-05-1996
				JP	7078008 B	23-08-1995
US	5223559	A	29-06-1993	FR	2673372 A1	04-09-1992
	, ÷ .			ΑT	136771 T	15-05-1996
				CA	2061952 A1	29-08-1992
				DE	69209877 D1	23-05-1996
				DE	69209877 T2	07-11-1996
	•			EP	0502769 A1	09-09-1992
	•					
				ES	2085582 T3	01-06-1996
				JP	2584562 B2	26-02-1997
				JP	5201826 A	10-08-1993
US	5750125	A.	12-05-1998	AU	3402197 A	07-01-1998
				CA	2257289 A1	24-12-1997
	•			ΕP	0934055 A1	11-08-1999
				JР	11514000 T	30-11-1999
			·	WO	9748376 A1	24-12-1997
MU 	9924002	Α	20-05-1999	US	6251409 B1	26-06-2001
.,0	LTUUL	n .	20 00 1333	AU	1398399 A	31-05-1999
		•		WO	9924002 A1	20-05-1999

re hveinskribbe **H**r

PCT/FR 01/03937

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/027 A61K7/ A61K7/031

A61K7/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (norn de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

0.11		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Х	DE 197 07 309 A (LANCASTER GROUP GMBH) 13 août 1998 (1998-08-13) exemples 3,4	1,3
X	US 5 780 517 A (BEVACQUA ANDREW J ET AL) 14 juillet 1998 (1998-07-14) exemple 1	1,3
X	US 3 937 811 A (PAPANTONIOU CHRISTOS ET AL) 10 février 1976 (1976-02-10) exemple III	1,3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 06, 31 mars 1999 (1999-03-31) & JP 04 346909 A (PACIFIC CHEM IND CO), 2 décembre 1992 (1992-12-02) abrégé	1,3

_	
X	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

- Catégories spéciales de documents cités:
- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16 avril 2002

Fonctionnaire autorisé

23/04/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2

Voyiazoglou, D

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

atégorie	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indicationdes passages pertinent	is	no. des revendica	no. des revendications visées		
(	US 5 223 559 A (ARRAUDEAU JEAN-PIERRE ET AL) 29 juin 1993 (1993-06-29) revendication 1; exemple 14			1		
(	US 5 750 125 A (BEVACQUA ANDREW J ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) revendication 1; exemple 1		1,3			
1	WO 99 24002 A (GRANDICS PETER ;HEGYI EDIT (US); SZATHMARY SUSAN (US)) 20 mai 1999 (1999-05-20) revendications 1,4		1,3			
	revenurcations 1,4					
				٠		
		٠.				
				,		
				•		
		• •				
.						
				•		
			1.			
-				•		
ſ						
				•		
·						
				•		
		•				

PCT/FR 01/03937

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	·	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19707309 A	13-08-1998	DE	19707309 A1	13-08-1998
22 13,0,003 A	10 00 1990	AT	210964 T	15-01-2002
		AU	6717998 A	26-08-1998
•		CN	1246787 T	08-03-2000
		CZ	9902809 A3	17-11-1999
		WO	9834588 A1	13-08-1998
		DE	59802535 D1	31-01-2002
		ĒΡ	0975320 A1	02-02-2000
		HU	0000680 A2	28-04-2001
		JP		
,	•		2001511161 T	07-08-2001
		PL	334680 A1	13-03-2000
US 5780517 A	14-07-1998	US	5610199 A	11-03-1997
		ΑU	686731 B2	12-02-1998
•		AU	1489595 A	28-09-1995
		CA	2144676 A1	23-09-1995
		DE	69518031 D1	24-08-2000
	:	DE	69518031 T2	21-12-2000
		EP	0673642 A1	
		JP		27-09-1995
		บr 	7309717 A	28-11-1995
US 3937811 A	10-02-1976	LU	67772 A1	06-03-1975
		BE	815977 A1	06-12-1974
•		CA	1024895 A1	24-01-1978
		CH	603157 A5	15-08-1978
-				
		DE	2427671 A1	02-01-1975
		FR	2232303 A1	03-01-1975
		GB	1476194 A	10-06-1977
	i	ΙT	1050473 B	10-03-1981
		US	RE29871 E	26-12-1978
JP 04346909 A	02-12-1992	JP	2050969 C	10-05-1996
		JP	7078008 B	23-08-1995
US 5223559 A	29-06-1993	FR	2673372 A1	04-09-1992
		AT	136771 T	15-05-1996
. 1		CA	2061952 A1	29-08-1992
•	•	DE	69209877 D1	23-05-1996
		DE	69209877 T2	07-11-1996
		EP	0502769 A1	
	•			09-09-1992
		ES	2085582 T3	01-06-1996
•		JP	2584562 B2	26-02-1997
		JP 	5201826 A	10-08-1993
US 5750125 A	12-05-1998	AU	3402197 A	07-01-1998
		CA	2257289 A1	24-12-1997
		ΕP	0934055 A1	11-08-1999
		ĴΡ	11514000 T	30-11-1999
·		MO	9748376 A1	24-12-1997
	20-05-1999	 US	6251409 B1	26-06-2001
WO 9924002 A	とい いつ エンフン			
WO 9924002 A		All	1 50050U v	
WO 9924002 A		AU WO	1398399 A 9924002 A1	31-05-1999 20-05-1999